

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-323270

(43) 公開日 平成4年(1992)11月12日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F 1	技術表示箇所
C 0 9 B 67/50	Z	7306-4H		
G 0 3 G 5/06	3 7 1	8305-2H		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平3-94370

(22) 出願日 平成3年(1991)4月24日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 呉 信哲

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 山▲崎▼ 至

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 高井 秀幸

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 丸島 儀一

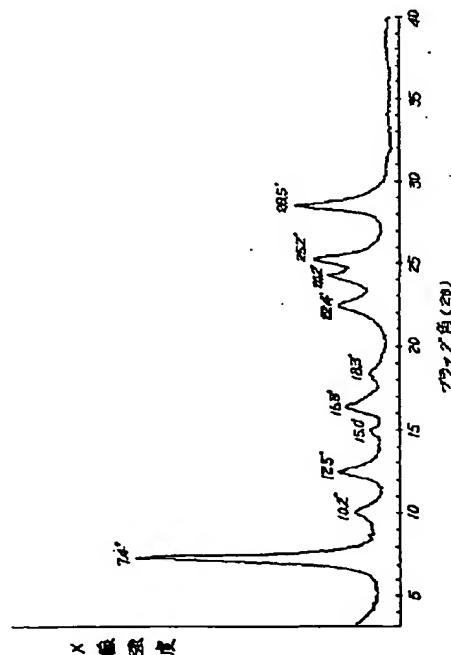
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オキシチタニウムフタロシアニン、その製造方法およびそれを用いた電子写真感光体

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、新規な結晶形を有するオキシチタニウムフタロシアニン及びその製造方法を提供し、それを用いることにより優れた電子写真特性を有する電子写真感光体を提供することを目的とする。

【構成】 本発明は、CuK $\alpha$ のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が $7.4^\circ$ 、 $10.2^\circ$ 、 $12.5^\circ$ 、 $15.0^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $18.3^\circ$ 、 $22.4^\circ$ 、 $24.2^\circ$ 、 $25.2^\circ$ 及び $28.5^\circ$ に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン、その製造方法及びこのオキシチタニウムフタロシアニンを含有する感光層を有する電子写真感光体である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 CuK $\alpha$ のX線回折におけるブラック角  $2\theta \pm 0.2^\circ$  が  $7.4^\circ$ 、 $10.2^\circ$ 、 $12.5^\circ$ 、 $15.0^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $18.3^\circ$ 、 $22.4^\circ$ 、 $24.2^\circ$ 、 $25.2^\circ$  及び  $28.5^\circ$  に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン。

【請求項2】 非晶質オキシチタニウムフタロシアニンを炭素数が2以上の一価のアルコール類、セロソルブ類、ジエチレングリコールのモノエーテル類およびジアセトンアルコールからなる群より選ばれた溶剤で処理することを特徴とするCuK $\alpha$ のX線回折におけるブラック角  $2\theta \pm 0.2^\circ$  が  $7.4^\circ$ 、 $10.2^\circ$ 、 $12.5^\circ$ 、 $15.0^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $18.3^\circ$ 、 $22.4^\circ$ 、 $24.2^\circ$ 、 $25.2^\circ$  及び  $28.5^\circ$  に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンの製造方法。

【請求項3】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該感光層がCuK $\alpha$ のX線回折におけるブラック角  $2\theta \pm 0.2^\circ$  が  $7.4^\circ$ 、 $10.2^\circ$ 、 $12.5^\circ$ 、 $15.0^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $18.3^\circ$ 、 $22.4^\circ$ 、 $24.2^\circ$ 、 $25.2^\circ$  及び  $28.5^\circ$  に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンを含有することを特徴とする電子写真感光体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規な結晶形のオキシチタニウムフタロシアニン、その製造方法及びそれを用いた電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、フタロシアニン系顔料は着色用途の他、電子写真感光体、太陽電池、センサーなどに用いられる電子材料として注目され検討されている。

【0003】 また、近年、端末用プリンターとして従来のインパクト型のプリンターにかわり、電子写真技術を応用したノンインパクト型のプリンターが広く普及してきている。これらは主としてレーザー光を光源とするレーザービームプリンターであり、その光源としては、コスト、装置の大きさ等の点から半導体レーザーが用いられる。

【0004】 現在、主として用いられている半導体レーザーはその発振波長が  $790 \pm 20 \text{ nm}$  と長波長のため、これらの長波長の光に十分な感度を有する電子写真感光体の開発が進められてきた。

【0005】 電子写真感光体の感度は電荷発生材料の種類によって変わるものであり、長波長光に対して特に高い感度を有する電荷発生材料として、近年アルミクロロフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、オキシバナジルフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、マグネシウムフタロシアニン、オキシチタニウムフタロシアニンなどの金属フタロシアニンあるいは無

金属フタロシアニンなどについての研究が多くなされている。

【0006】 このうち多くのフタロシアニン化合物では様々な結晶形の存在が知られており、例えば無金属フタロシアニンでは $\alpha$ 型、 $\beta$ 型、 $\gamma$ 型、 $\delta$ 型、 $\epsilon$ 型、 $\kappa$ 型、 $\tau$ 型などがあり、銅フタロシアニンでは $\alpha$ 型、 $\beta$ 型、 $\gamma$ 型、 $\delta$ 型、 $\epsilon$ 型、 $\kappa$ 型などが一般に知られている。

【0007】 また、これらの結晶形の違いが電子写真特性（感度、耐久時の電位安定性等）及び塗料化した場合の塗料特性にも大きな影響を与えることも一般に知られている。特に長波長の光に対して高感度を有するオキシチタニウムフタロシアニンについても無金属フタロシアニンや銅フタロシアニンなどと同様に多くの結晶形が知られている。例えば、特開昭59-49544号公報（USP 4, 444, 861）、特開昭59-166959号公報、特開昭61-239248号公報（USP 4, 728, 592）、特開昭62-67094号公報（USP 4, 664, 997）、特開昭63-366号公報、特開昭63-116158号公報、特開昭63-198067号公報および特開昭64-17066号公報に各々結晶形の異なるオキシチタニウムフタロシアニンが報告されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、新規な結晶形を有するオキシチタニウムフタロシアニン及びその製造方法を提供することにある。

【0009】 また、本発明の目的は、溶剤安定性に優れた結晶形のオキシチタニウムフタロシアニン及びその製造方法を提供することにある。

【0010】 また、本発明の目的は、長波長の光線に対して極めて高い光感度を有する電子写真感光体を提供することにある。

【0011】 また、本発明の目的は、繰り返し耐久を行った場合に、電位の安定性が極めて良く、良好な画像を保持する電子写真感光体を提供することにある。

【0012】 さらに、本発明の目的は、可視光線を長時間照射した場合でも光に対するメモリーのない電子写真感光体を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明は、CuK $\alpha$ のX線回折におけるブラック角  $2\theta \pm 0.2^\circ$  が  $7.4^\circ$ 、 $10.2^\circ$ 、 $12.5^\circ$ 、 $15.0^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $18.3^\circ$ 、 $22.4^\circ$ 、 $24.2^\circ$ 、 $25.2^\circ$  及び  $28.5^\circ$  にピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンである。

【0014】 また、本発明は、非晶質オキシチタニウムフタロシアニンを炭素数が2以上の一価のアルコール類、セロソルブ類、ジエチレングリコールのモノエーテル類およびジアセトンアルコールからなる群より選ばれた溶剤で処理することを特徴とするCuK $\alpha$ のX線回折

3

におけるブラック角  $2\theta \pm 0.2^\circ$  が  $7.4^\circ$ 、 $10.2^\circ$ 、 $12.5^\circ$ 、 $15.0^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $18.3^\circ$ 、 $22.4^\circ$ 、 $24.2^\circ$ 、 $25.2^\circ$  及び  $28.5^\circ$  にピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンの製造方法である。

【0015】更に、本発明は、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該感光層が  $\text{CuK}\alpha$  のX線回折におけるブラック角  $2\theta \pm 0.2^\circ$  が  $7.4^\circ$ 、 $10.2^\circ$ 、 $12.5^\circ$ 、 $15.0^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $18.3^\circ$ 、 $22.4^\circ$ 、 $24.2^\circ$ 、 $25.2^\circ$  及び  $28.5^\circ$  にピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンを含有することを特徴とする電子写真感光体である。

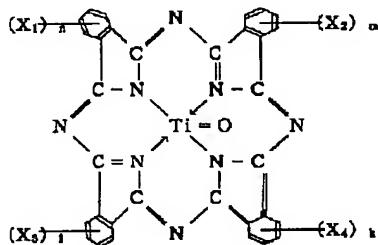
【0016】以下、本発明を詳細に説明する。

【0017】本発明のオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図は、図1に示すようにブラック角  $2\theta \pm 0.2^\circ$  が  $7.4^\circ$ 、 $10.2^\circ$ 、 $12.5^\circ$ 、 $15.0^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $18.3^\circ$ 、 $22.4^\circ$ 、 $24.2^\circ$ 、 $25.2^\circ$  及び  $28.5^\circ$  の位置に強いピークを示すことを特徴とする。なお、本発明においてX線回折のピーク形状は、製造時における条件の相違によってまた測定条件等によって、僅かではあるが異なり、例えば各ピークの先端部はスプリットする場合もありうる。

【0018】ここでオキシチタニウムフタロシアニンの構造は

【0019】

【外1】



で表わされる。

【0020】ただし、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ はC1またはBrを表わし、 $n$ 、 $m$ 、 $l$ 、 $k$ は0~4の整数である。

【0021】本発明の結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンの製造方法の例を挙げる。

【0022】まず、四塩化チタンとオルトフタロジニトリルを $\alpha$ -クロロナフタレン中で反応させ、ジクロロチタニウムフタロシアニンを得る。これを $\alpha$ -クロロナフタレン、トリクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、N-メチルピロリドンまたはN、N-ジメチルホルムアミド等の溶剤で洗浄し、次いでメタノールやエタノール等の溶剤で洗浄したのち、熱水により加水分解してオキシチタニウムフタロシアニン結晶を得る。こうして得られた結晶は種々の結晶形の混合物であることが多い。本発明では、この混合物をアシッドペーシング法により処

4

理して非晶質のオキシチタニウムフタロシアニンに一端変換しておく。

【0023】得られた非晶質フタロシアニンをエタノール、iso-プロピルアルコール、n-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、tert-アミルアルコール及びn-オクチルアルコールなどの炭素数2以上の一価のアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、n-ブチルセロソルブ、エチレングリコールモノ-tert-ブチルエーテル及び1-メトキシ-2-プロピルアルコールなどのセロソルブ類、メチルカルビトール、エチルカルビトール及びジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルなどのジエチレングリコールのモノエーテル類またはジアセトンアルコールなどの溶剤を分散媒として用いて分散処理を行うことによって本発明の結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンが得られる。

【0024】また、得られた非晶質フタロシアニンを上述の溶剤を用いて室温下あるいは加熱または煮沸下で溶剤処理を行うことによって本発明の結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンが得られる。

【0025】なお、ここで溶剤処理とは、上述の溶剤中におけるオキシチタニウムフタロシアニンの懸濁攪拌処理をいう。また、分散処理としては、例えばガラスビーズ、スチールビーズあるいはアルミナボールなどを用いるミリング装置を用いて行うミリング処理などが挙げられる。

【0026】このようにして得られる前記オキシチタニウムフタロシアニン結晶は、例えば光導電体としての機能に優れ、電子写真感光体、太陽電池、センサ、スイッチング素子の電子材料などに適用することができる。

【0027】以下、本発明のオキシチタニウムフタロシアニン結晶を電子写真感光体における電荷発生材料として適用する場合の例を説明する。

【0028】まず、電子写真感光体の代表的な層構成を図2および図3に示す。

【0029】図2は感光層1が単一層からなり、感光層1が電荷発生材料2と電荷輸送材料(不図示)を同時に含有している。

【0030】なお、3は導電性支持体である。

【0031】図3は感光層1が電荷発生材料2を含有する電荷発生層4と、電荷輸送材料(不図示)を含有する電荷輸送層5の積層構造である例を示す。

【0032】なお、図3の電荷発生層4と電荷輸送層5の積層関係は逆であっても良い。

【0033】電子写真感光体を製造する場合、導電性支持体3としては導電性を有するものであれば良く、アルミニウム、ステンレスなどの金属、あるいは導電層を設けた金属、プラスチック、紙などがあげられ、形状としては円筒状又はフィルム状等があげられる。

【0034】また、導電性支持体3と感光層1の間には

バリアー機能と接着機能を持つ下引層を設けることもできる。

【0035】下引層の材料としては、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ポリアミド、ニカワ及びゼラチンなどが用いられる。

【0036】これらは適当な溶剤に溶解して導電性支持体上に塗布される。その膜厚は0.2~0.3 $\mu$ mである。

【0037】図2に示すような単一層からなる感光層を形成する場合、本発明のオキシチタニウムフタロシアニン結晶の電荷発生材料と電荷輸送材料を適当なバインダー樹脂溶液中に混合し塗布乾燥することにより得られる。

【0038】図3に示すような積層構造から成る感光層の電荷発生層の形成方法としては本発明のオキシチタニウムフタロシアニン電荷発生材料を適当なバインダー樹脂溶液とともに分散し塗布・乾燥する方法が挙げられるが、蒸着することによって層形成することもできる。

【0039】なお本発明のオキシチタニウムフタロシアニン結晶を電荷発生材料として用いる場合、その目的に応じて他の電荷発生材料と混合して用いることも可能である。

【0040】ここで用いられるバインダー樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルカルバゾール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂及び塩化ビニリデン・アクリロニトリル共重合体樹脂などが主として用いられる。

【0041】電荷輸送層は主として電荷輸送材料とバインダー樹脂とを溶剤中に溶解させた塗料を塗工乾燥して形成する。

【0042】用いられる電荷輸送材料としては各種のトリアールアミン系化合物、ヒドラゾン系化合物、ステルベン系化合物、ピラゾリン系化合物、オキアゾール系化合物、チアゾール系化合物及びトリアールメタン系化合物などが挙げられる。

	C	H	N	Cl
計算値(%)	66.88	2.80	19.44	0.00
実測値(%)	66.54	2.70	19.18	0.30

【0053】次にこの結晶を濃硫酸120mlに溶解させ、20℃の脱イオン水1200ml中に攪拌下で滴下して再析出させて濾過し十分に水洗した後、減圧乾燥して非晶質のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。この非晶質オキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図を図4に示す。次に、この非晶質のオキシチタニウムフタロシアニン2.0gにエタノール40mlを加え、1mmφのガラスビーズと共にミリング処理を室温(20

\*【0043】また、バインダー樹脂としては上述したものを用いることができる。

【0044】感光層が単一層の場合、膜厚は5~40 $\mu$ m、好ましくは10~30 $\mu$ mが適当である。

【0045】また感光層が積層構造の場合、電荷発生層の膜厚は0.01~10 $\mu$ m、好ましくは0.05~5 $\mu$ mの範囲であり、電荷輸送層の膜厚は5~40 $\mu$ m、好ましくは10~30 $\mu$ mの範囲である。

【0046】本発明においては、更にこれらの感光層を外部からの衝撃から保護するために感光層の表面に薄い保護層を設けても良い。

【0047】これら各種層の塗布方法としては、ディッピング法、スプレーコーティング法、スピンナーコーティング法、ビードコーティング法、ブレードコーティング法およびビームコーティング法などを用いることができる。

【0048】本発明の電子写真感光体は、レーザービームプリンター、LEDプリンター、CRTプリンターなどのプリンターのみならず、通常の電子写真複写機、ファクシミリやその他電子写真応用分野に広く適用することができる。

【0049】次に本発明のオキシチタニウムフタロシアニン結晶の製造例を示す。

【0050】(製造例1)  $\alpha$ -クロロナフタレン100g中、 $\alpha$ -フタロジニトリル5.0g、四塩化チタン2.0gを200℃にて3時間熱攪拌したのち、50℃まで冷却して析出した結晶を濾別、ジクロロチタニウムフタロシアニンのペーストを得た。次にこれを100℃に加熱したN、N'-ジメチルホルムアミド100mlで攪拌下洗浄、次いで60℃のメタノール100mlで2回洗浄を繰り返し、濾別した。更に、この得られたペーストを脱イオン水100ml中80℃で1時間攪拌、濾別して青色のオキシチタニウムフタロシアニン結晶を得た。収量4.2g。

【0051】この化合物の元素分析値は以下の通りであった。元素分析値(C<sub>22</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl)

【0052】

【外2】

℃)下15時間行った。

【0054】この分散液より固形分を取り出し、メタノール、次いで水で十分に洗浄、乾燥して本発明の新規な結晶のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。収量1.8g。このオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図を図1に示す。また、この結晶のKBrペレットを作製し、赤外吸収スペクトルを測定した結果を図5に示す。

【0055】（製造例2）製造例1と同様の方法で得られた非晶質のオキシチタニウムフタロシアニン2.0gにエチルセロソルブ50mlを加え、1mmφのガラスビーズと共にミリング処理を室温（20℃）下、15時間行った。この分散液より固形分を取り出し、メタノール、次いで水で十分に洗浄、乾燥して本発明の新規なオキシチタニウムフタロシアニンを得た。収量1.8g。このオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図を図6に示す。

【0056】（製造例3）製造例1と同様の方法で得られた非晶質のオキシチタニウムフタロシアニン4.0gにエタノール100mlを加え、懸濁攪拌下、1時間煮沸処理した後、濾過、減圧乾燥し、オキシチタニウムフタロシアニン結晶を得た。収量3.6g。このオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図を図7に示す。

【0057】（比較製造例1）特開昭61-239248号公報（USP4, 728, 592）に開示されている製造例に従って、いわゆるα型とよばれている結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。

【0058】このオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図を図8に示す。

【0059】（比較製造例2）特開昭62-67094号公報（USP4, 664, 997）に開示されている製造例に従って、いわゆるA型とよばれている結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。

【0060】このオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図を図9に示す。

【0061】なお、本発明におけるX線回折の測定はCuKα線を用いて次の条件により行った。

【0062】使用測定機：理学電器製X線回折装置 R  
AD-Aシステム  
X線管球：Cu  
管電圧：50kV  
管電流：40mA  
スキャン方法：2θ/θスキャン  
スキャン速度：2deg./min.  
サンプリング間隔：0.020deg.  
スタート角度（2θ）：3deg.  
ストップ角度（2θ）：40deg.  
ダイバージェンススリット：0.5deg.  
スキヤットリングスリット：0.5deg.  
レシービングスリット：0.3mm  
湾曲モノクロメーター使用

【0063】以下、本発明の結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを電子写真感光体に適用した場合の実施例を示す。なお、部は重量部を示す。

【0064】

【実施例】1. 10%の酸化アンチモンを含有する酸化スズで被覆した酸化チタン粉体50部、レゾール型フェ

ノール樹脂25部、メチルセロソルブ20部、メタノール5部およびシリコンオイル（ポリジメチルシロキサンポリオキシアルキレン共重合体、平均分子量3000）0.002部をφ1mmガラスビーズを用いたサンドミル装置で2時間分散して導電層用塗料を調製した。

【0065】アルミニウムシリンダー（φ30mm×260mm）上に、上記塗料を浸漬塗布し、140℃で30分間乾燥させ、膜厚20μmの導電層を形成した。

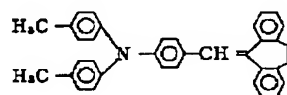
【0066】この上に6-66-610-12四元系ポリアミド共重合体樹脂5部をメタノール70部とブタノール25部の混合溶媒に溶解した溶液をディッピング法で塗布乾燥して1μm厚の下引き層を設けた。

【0067】次に、本発明の製造例1で得られた結晶形のオキシチタニウムフタロシアニン5部とポリビニルブチラール樹脂2部をシクロヘキサノン80部に添加し1mmφのガラスビーズを用いたサンドミルで1時間分散し、これに100部のメチルエチルケトンを加えて、希釈し、これを下引き層上に塗布した後、80℃で10分間乾燥して、膜厚0.15μmの電荷発生層を形成した。

【0068】次に下記構造式

【0069】

【外3】



で示される電荷輸送材料10部とビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂10部をモノクロルベンゼン60部に溶解した溶液を作成し、電荷発生層上にディッピング法により塗布した。これを110℃の温度で1時間乾燥して20μm厚の電荷輸送層を形成し電子写真感光体を製造した。

【0070】（比較例1）比較製造例1で得られたα型のオキシチタニウムフタロシアニンをを用いた他は実施例1と同様にして電子写真感光体を製造した。

【0071】（比較例2）比較製造例2で得られたA型のオキシチタニウムフタロシアニンをを用いた他は実施例1と同様にして電子写真感光体を製造した。

【0072】これらの実施例1比較例1および2の電子写真感光体をレーザービームプリンター（商品名：LB P-SX：キヤノン製）に設置し、暗部電位が-700（V）になるように帯電設定し、これに波長802nmのレーザー光を照射して-700（V）の電位を-150（V）まで下げるのに必要な光量を測定し感度とした。

【0073】その結果を表1に示す。

【0074】

【表1】

表 1

試 料	感 度 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )
実 施 例 1	0.52
比 較 例 1	0.70
比 較 例 2	0.72

\*良好な画像が得られたが、比較例1及び2においては白地部分において地カブリを起こしている。

【0079】また比較例1及び2については地方ブリを除くために濃度調節レバーにより調節したところ黒地部分の濃度が不十分となった。

【0080】次に実施例1及び比較例1及び2と同じ感光体を各1本用意し、それぞれの感光体の一部分に1500ルクスの白色光を30分間照射した後、前記レーザービームプリンターに設置し、白色光を照射しない部分の暗部電位を-700(V)に設定した場合の照射部分との差を測定した。結果を表2に示す。

【0081】  
【表2】

表 2

	照射前 (V)	照射後 (V)	差 (V)
実施例 1	- 700	- 650	50
比較例 1	- 700	- 625	75
比較例 2	- 700	- 625	75

2θ±0.2が7.4°、10.2°、12.5°、15.0°、16.3°、18.3°、22.4°、24.2°、25.2°及び28.5°に明確なピークを有することも確認できた。

【0087】2. 実施例1において、電荷発生層のバインダー樹脂脂としてビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂を用いたほかは実施例1と同様にして電子写真感光体を製造した。

【0088】3. 電荷輸送材料として下記構造式  
【0089】  
【外4】

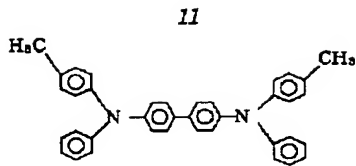
Cc1ccc(cc1)N(c2ccc(C)cc2)c3ccc4ccccc4c3

で示される化合物を用いた他は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。

【0090】4. 電荷輸送材料として下記構造式  
【0091】  
【外5】

(7)

特開平4-323270



で示される化合物を用いた他は実施例1と同様にして電子写真感光体を製造した。

\*  
表3

試 料	感 度 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )
実 施 例 2	0.52
実 施 例 3	0.53
実 施 例 4	0.52

【0094】5. 厚さ50 $\mu\text{m}$ のアルミニウムシート基体上に実施例1と同様の下引き層をバーコートにより形成し、さらにこの上に実施例1と同様の電荷輸送層を20 $\mu\text{m}$ 厚に形成した。

【0095】次にビスフェノールZ型ポリカーボネート5部をシクロヘキサノン68部に溶解し、この溶液に製造例1で得られたX線回折パターンを示すオキシチタニウムフタロシアニン3部を混合し、サンドミルにて1時間分散を行った後、ビスフェノールZ型ポリカーボネート5部と実施例1で使用した電荷輸送材料10部を溶解し、更にテトラヒドロフラン40部、ジクロルメタン40部を加えて希釈して分散塗料を得た。この塗料をスプレー塗布法にて電荷輸送層上に塗布して乾燥して6 $\mu\text{m}$ 厚の電荷発生層を形成し、電子写真感光体を製造した。

【0096】(比較例4)電荷発生材料として比較製造例1で得られた $\alpha$ 型オキシチタニウムフタロシアニンを※30

表4

試 料	感 度 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )
実 施 例 5	0.69
比 較 例 4	0.99
比 較 例 5	1.05

【0101】

【発明の効果】以上のように、本発明のオキシチタニウムフタロシアニンは新規な結晶形を有し、その有用性は明らかである。また、この新規な結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを電荷発生材料として用いた電子写真感光体は、長波長の光線に対して極めて高い感度を示し、かつ連続使用においても帯電能の低下などの電位変動がなく、電位安定性に優れ、さらに白色光に対する光メモリー特性も良好である。

【図面の簡単な説明】

【図1】製造例1で得られた本発明のオキシチタニウムフタロシアニンのCuK $\alpha$ X線回折図。

【図2】本発明の電子写真感光体の層構成の模式的断面

50

12

\*【0092】実施例2, 3, 及び4で得られた感光体について実施例1と同様にレーザービームプリンターで表面電位を-700(V)から-150(V)に変化させるのに要する光量を測定し感度とした。その結果を表3に示す。

【0093】

【表3】

※用いた他は実施例5と同様にして電子写真感光体を製造した。

【0097】(比較例5)電荷発生材料として比較製造例2で得られたA型オキシチタニウムフタロシアニンをういたほかは実施例5と同様にして電子写真感光体を製造した。

【0098】実施例5、比較例4及び5で得られた電子写真感光体を静電試験装置(EPA-8100:川口電機製)を用いて評価した。

【0099】評価は初めに正のコロナ帯電により表面電位が700(V)となるように設定し、次にモノクロメーターにより分離した802nmの単色光により露光して表面電位が200(V)まで下がるときの光量を測定し感度とした。その結果を表4に示す。

【0100】

【表4】

図。

【図3】本発明の電子写真感光体の層構成の模式的断面図。

【図4】製造例1で用いた非品質のオキシチタニウムフタロシアニンのCuK $\alpha$ X線回折図。

【図5】製造例1で得られた本発明のオキシチタニウムフタロシアニンのKBr法による赤外吸収スペクトル図。

【図6】製造例2で得られた本発明のオキシチタニウムフタロシアニンのCuK $\alpha$ X線回折図。

【図7】製造例3で得られた本発明のオキシチタニウムフタロシアニンのCuK $\alpha$ X線回折図。

【図8】比較製造例1で得られたオキシチタニウムフタ

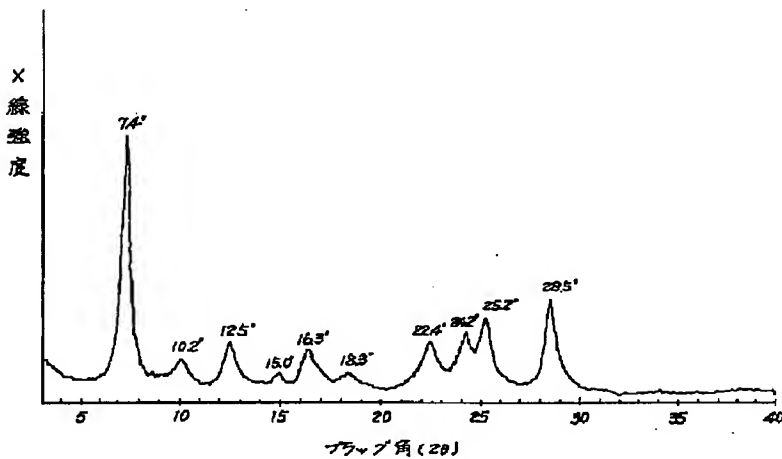
13

ロシアニンのCuK $\alpha$ X線回折図。

【図9】比較製造例2で得られたオキシチタニウムフタロシアニンのCuK $\alpha$ X線回折図。

【図10】実施例1、比較例1及び2で得られた電子写真感光体の通紙耐久試験による暗部電位変動の状態を示す図。

【図1】

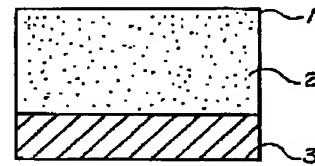


14

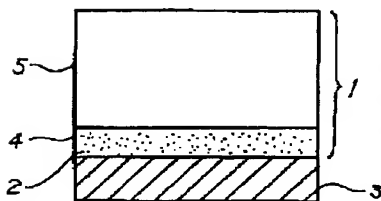
【図11】実施例1、比較例1及び2で得られた電子写真感光体の通紙耐久試験による暗部電位と明部電位とのコントラスト電位の変動の状態を示す図。

【図12】実施例1で得られた電子写真感光体の相対分光感度を示す図。

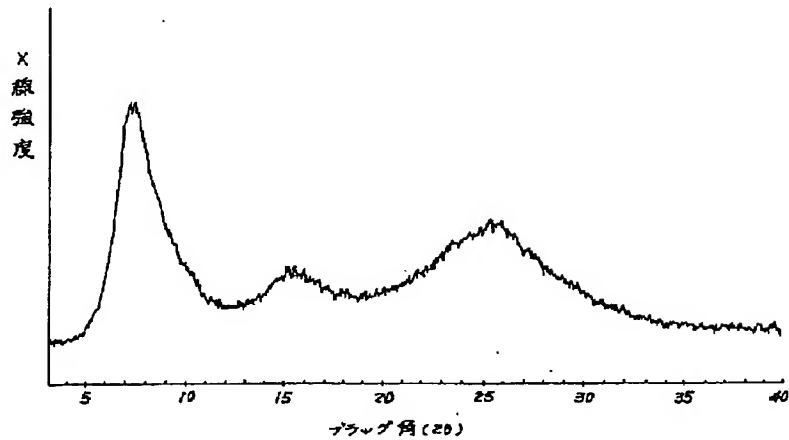
【図2】



【図3】



【図4】

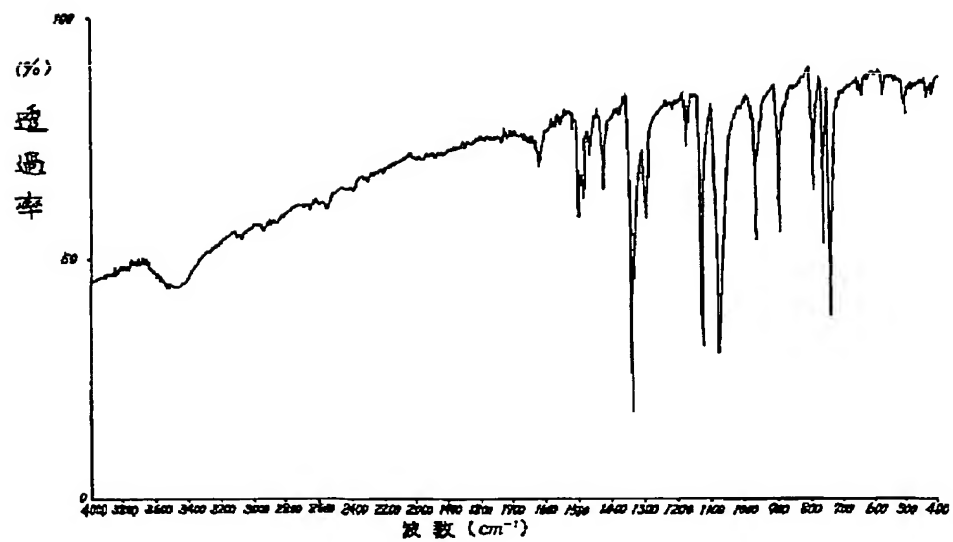




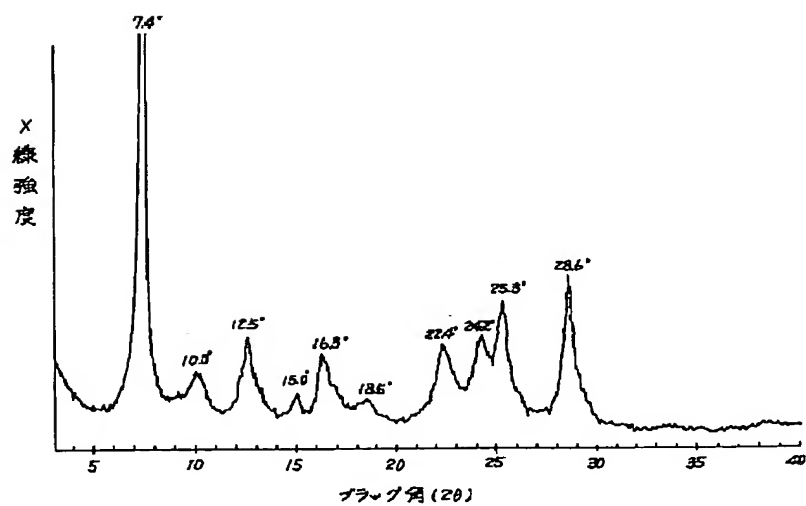
(9)

特開平4-323270

【図5】



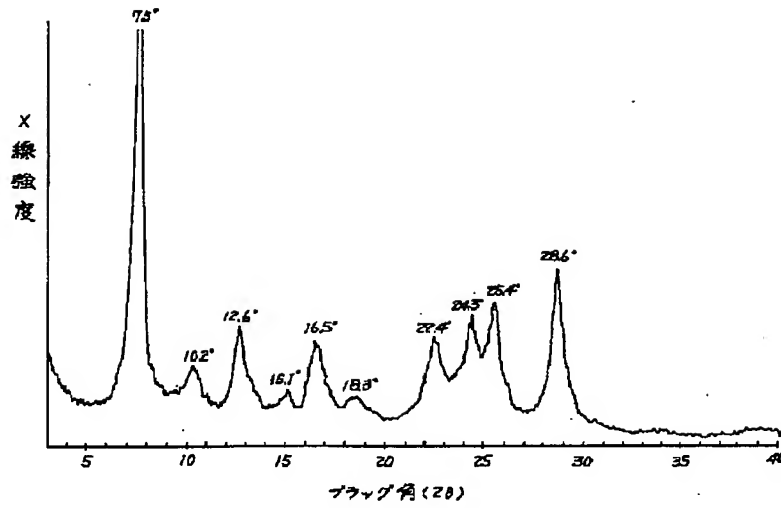
【図6】



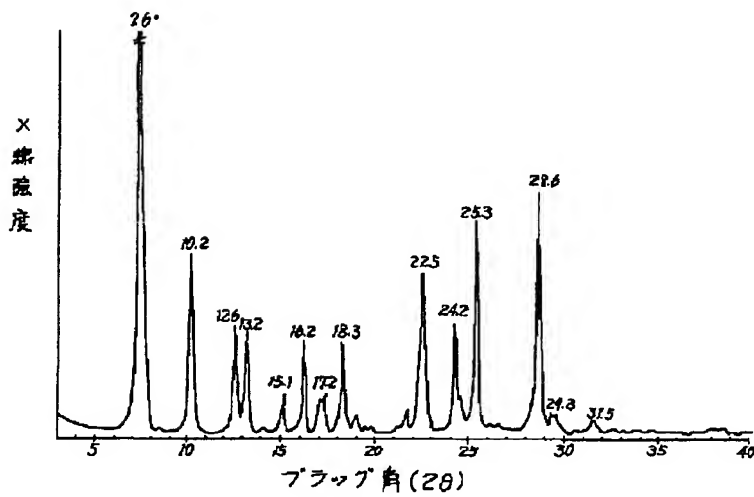
(10)

特開平4-323270

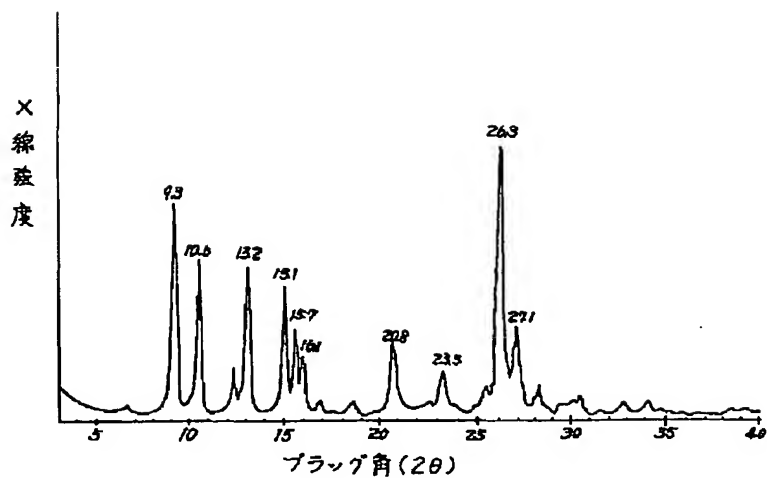
【図7】



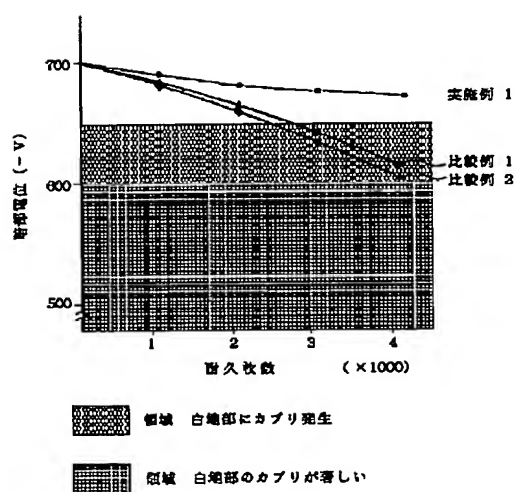
【図8】



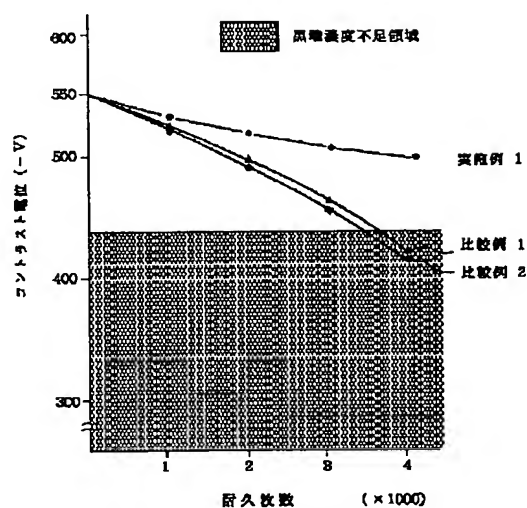
【図9】



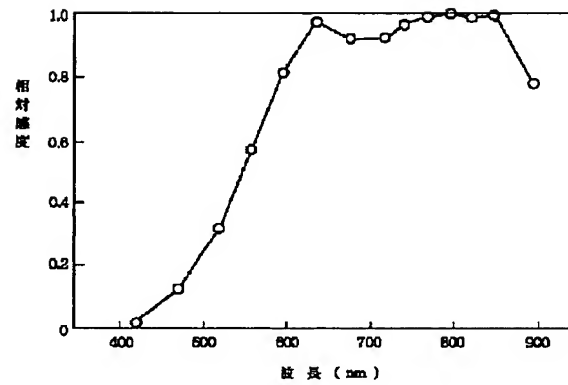
【図10】



【図11】



【図12】




---

フロントページの続き

(72)発明者 宮崎 元  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ  
 ン株式会社内

(72)発明者 金丸 哲郎  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ  
 ン株式会社内

(72)発明者 井内 一史  
 北海道江別市大麻園町27-7